

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-074177

(43)Date of publication of application : 11.03.2004

(51)Int.Cl.

B22C 7/02  
 B22C 9/04  
 B29C 39/04  
 B29C 39/12  
 B29C 39/24  
 C08G 18/48  
 C08K 5/00  
 C08L 75/08  
 //(C08L 75/08  
 C08L 91:00 )  
 B29K 75:00

(21)Application number : 2002-234378

(71)Applicant : SHONAN DESIGN KK

(22)Date of filing : 12.08.2002

(72)Inventor : SUZUKI HIDEKAZU

SAITO AKIO

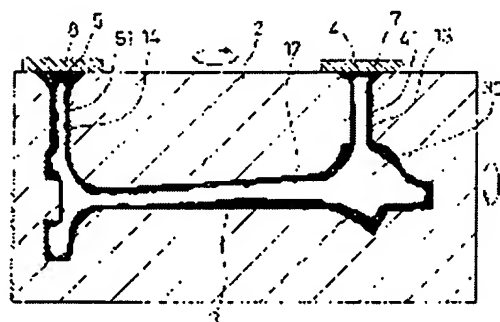
KITA TARO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING RESIN PATTERN AND LOST WAX PRECISION  
 CASTING METHOD USING THIS RESIN PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a resin pattern for lost wax precision casting method and this casting method with which various kinds of problems caused by the wax pattern are dissolved.

SOLUTION: This method for manufacturing the resin pattern, is contained of at least, a hardened layer forming process, in which two-liquid reaction hardening type urethane resin liquid (A) having only 1 to 3 min useable time is poured into a cavity 3 by the volume amount corresponding to 5 to 20% of the cavity 3 through a pouring hole 4 of a mold 2 for forming the resin pattern demarcating the cavity 3 having the same shape as a product and the mold 2 is rotated after sealing the



BEST AVAILABLE COPY

pouring hole 4 to form the two-liquid reaction hardening type urethane resin hardened layer 11 in the inner wall of the mold 2, a resin pattern forming process, in which the hardened layer 11 is laminated by repeating the above hardened layer forming processes at 3 to 6 times in each 3 to 5 min to form the resin pattern 12 having the inner space 30 at the central portion, and a mold removing process, in which the resin pattern 12 is removed from the mold 2 for forming the resin pattern.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3684532

[Date of registration] 10.06.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ロストワックス法による精密鋳造に用いられる樹脂模型の製造方法であって：

可使時間 1 分～3 分の 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液（A）を、製造品と同一の形状を有する内部空間を画成する樹脂模型形成用モールドの注型口を介して、前記内部空間へ該内部空間体積の 5 %～20 %に相当する体積量を注入し、注型口を封じて前記樹脂模型形成用モールドを回転させて、前記樹脂模型形成用モールドの内壁に 2 液反応硬化型ウレタン樹脂の硬化物層を形成する硬化物層形成工程；

前記硬化物層形成工程を 3 分～5 分毎に 3 回～6 回繰り返すことによって前記硬化物層を積層させ、中心部位に空間を有する樹脂模型を形成する樹脂模型形成工程；及び

前記樹脂模型形成用モールドから前記樹脂模型を脱型する脱型工程；を少なくとも有することを特徴とする樹脂模型の製造方法。

10

## 【請求項 2】

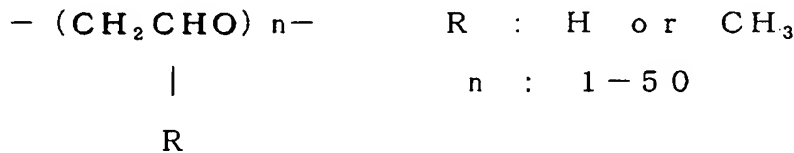
前記 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液（A）は、多官能ポリオール成分（a）と多官能ポリイソシアネート成分（b）と可塑剤成分（c）から成り、多官能ポリオール成分（a）の平均官能基数が 2.8 以上、多官能ポリイソシアネート成分（b）の平均官能基数が 2.0 以上、NCO/OH が 0.7～1.0 であり、反応硬化時可塑剤成分（c）が相分離ミクロ分散することを特徴とする請求項 1 記載の樹脂模型の製造方法。

## 【請求項 3】

前記 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液（A）が、

20

## 【化 1】



で示されるポリエーテル鎖を 2～25 重量％含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の樹脂模型の製造方法。

## 【請求項 4】

30

前記 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液（A）に微細なロウ・ワックス成分（d）を 5～40 重量％配合することを特徴とする請求項 1～3 記載の樹脂模型の製造方法。

## 【請求項 5】

前記樹脂模型は、その体積の 20～70 %の範囲内の内部中空空間を有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一つに記載の樹脂模型の製造方法。

## 【請求項 6】

前記内部中空空間は、ロウ・ワックス成分（d）で充填させることを特徴とする請求項 5 記載の樹脂模型の製造方法。

## 【請求項 7】

前記内部中空空間は、発泡ウレタンで充填させることを特徴とする請求項 5 記載の樹脂模型の製造方法。

40

## 【請求項 8】

請求項 1～7 記載の樹脂模型を用いることを特徴とするロストワックス精密鋳造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明が属する技術分野】

本発明は、例えばロストワックス法による精密鋳造に用いられる樹脂模型の製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

50

従来技術として、まずロストワックス法による精密鑄造法全体を説明する。ロストワックス法とは、ロウ模型多量生産用金型に、溶融したロウ成分を射出し、冷却後脱型することによって、鑄造物製品と同じ形状のロウ模型を製作し、ロウ模型の表面を耐火物で塗り固めた後、加熱してロウ模型を溶融流出させ、さらに高温焼成によって完全に燃やし切って空洞化した鑄型を製作し、その鑄型に溶融した合金を注湯して冷却固化させた後、鑄型を砕いて鑄造物を取り出すと言った製造工程を経るものである。

#### 【0003】

また、ロウ成分を金型に射出成形してロウ模型を製作する工程では、射出温度・射出圧力・射出圧力保持時間・冷却脱型温度が制御され、一定品質のロウ模型が生産される。こうして製作されたロウ模型は、一定温度の恒温室において保管され、寸法精度の保持に十分な注意が払われている。このロウ模型の組み立ては、別途に作成した湯口模型にロウ模型をロウ付けして一体に組み立てられる。組み立てられた模型全体はツリーと称せられている。このツリーの形状はそのまま湯口系方案となるので、その設計に当たっては、溶融金属の性質、鑄物の大きさ形状、鑄造条件、ツリーからの切断性等、多くの因子が考慮される。

10

#### 【0004】

こうして製作されたツリーは、コーティングスラリーへの浸漬・乾燥工程が繰り返され、層状にコーティングされる。コーティングスラリーに用いられるバインダーはコロイダルシリカ、エチルシリケート、ハイブリッド等である。これらのバインダーに、フィラーとして耐火物微粉末が配合され、スラリーとなる。具体的には、こうして製作されたスラリーに、ツリーを浸漬し引き上げ後、スタッコ粒を振りかけ乾燥する。スタッコ粒とはジルコサイドやモロカイト粒が使用される。こうした操作を数回繰り返すことにてコーティング作業が完了する。

20

#### 【0005】

次にオートクレーブ中において、120-150℃で鑄型よりロウ模型を溶出せしめる。これは脱ロウと称されている。脱ロウの終わったシェル鑄型は、付着したロウや不完全燃焼のカーボン粉を取り除き、鑄型の強度を高めるために700-1000℃の高温焼成炉内で段階ごとに昇温され焼成される。こうして製作された鑄型へ、溶融合金が入り込み、冷却後ロックアップマシンで鑄型を崩壊させ、鑄物を取り出して湯道・せき等を切断除去した後、ブラストによって付着残留耐火物が除去される。補修可能な部位は溶接にて補修し、グラインダーで仕上げた後、熱処理され、鑄物合金の製品となる。

30

#### 【0006】

また、ロストワックス精密鑄造に用いる模型は、鑄型製作工程時に、加熱溶融・分解・燃焼除去されることが必須条件となる。従来技術では、加熱溶融・分解・燃焼除去され易い材料として、ロウ・ワックスが模型材料として広く一般的に使用されている。一方、加熱溶融・分解・燃焼除去される性質はロウやワックスより劣るが、模型強度に優れた合成樹脂によって中空模型とし、加熱溶融・分解・燃焼除去され易い形態にて適応させようとする従来技術を説明する。

#### 【0007】

まず、中空部位を有する形状物を造型する方法は、過去色々な方法が編み出されている。古代人は、土を成形するためにひも状粘土を蛇のどくろ状に接合しながら積層し、蛇のどくろを大きく小さく連続させることにて中空状造形物を製作していた。現在では回転板に乗せた粘土を一定の厚みを持たせて引き上げることにより、中空部位を有する形状物が製作されている。この方法は左右対称な単純円形形状物に適用されるものである。

40

#### 【0008】

ガラス工芸品に於いては、流動性を保つ高温条件下で、吹き棒の先に溶融ガラスを付着取得し、吹き棒の先から溶融ガラス内部へ空気を吹き込んで風船状に膨らませ、吹き棒を回転させながら溶融ガラスの外観を立体造形することで中空なガラス工芸品が製作されている。工業的には、流動性を保つ高温条件下で吹き棒の先に溶融ガラスを付着取得し、割り型内に閉じこめて吹き棒の先から溶融ガラス内部へ空気を吹き込み風船状に膨らませ、割

50

リ型側面に空気圧にて溶融ガラスを押し付けて、溶融ガラスの温度低下を促進し、流動性喪失固化形状保持状態になる条件で、割り型を分割して中空造形物を取り出す方法である。現代はこの方式を全自動連続生産で行い、同形状の中空ガラス製品が大量生産されている。

【0009】

プラスチック分野では、熱で軟化した熱可塑性シート筒内に空気を注入して割り型内壁に密着させ、冷却固化させた後、割り型を分割して中空造型物を取り出すものであり、ブロー成型と言われている。

【0010】

また、加熱金型開口部より熱可塑性樹脂粉末を金型内に投入し、金型温度を上げて金型内面部位で熱可塑性樹脂粉末を溶融させ、熱可塑性樹脂溶融層を形成させ、金型冷却とともに金型内面に付着した溶融熱可塑性樹脂を冷却固化・形状保持させ、金型中心部の未溶融の熱可塑性樹脂粉末を金型開口部より除去し、最後に金型内面に付着した熱可塑性樹脂シートを金型開口部より引き出し、引き出した樹脂シートを空気圧で膨らせることによって、一体ものの中空造型体が出来上がる。これを綺麗に塗装すれば、キャラクターのマスクをシームレスに製造することができ、スラッシュ成形と言われている。これは、成形された熱可塑性樹脂がゴム弾性を有し、金型開口部より折りたたみ取り出し後、元の形状に弾性復元する性質をうまく利用した方法である。

【0011】

また、2液反応型樹脂をモールド内に少量注型し、回転させながらモールド内壁部位全面に付着・硬化せしめ、亀の甲羅状態と成した後、脱型することによって中心部位を中空とした模型を取り出す回転成形方法もある。本発明はこの回転成形法を利用して、特殊樹脂組成物によって中空模型を作成し、ロストワックス精密鑄造用模型として限定された用途に適應させることにより大きな効果を見出したものである。

【0012】

また、光造形法は、光硬化性樹脂に光を照射してドーナツ盤状に硬化積層させる方法で、光をコンピュータ制御することによってドーナツ盤の形状を順次変形させて3次元形状物を得るものである。このドーナツ盤の中央部位は、3次元形状模型に中空部位を持たせるものであり、これも素晴らしい中空形状の一体造型物製法である。しかしながら、この方法は、1つの模型を製作するには非常に有力な工法であるが、数多くの同一模型を製作するには長時間が必要であり、複数生産・多量生産には適合しないものであるといえる。以上は、中空形状模型を一体成形するものであるが、成型出来る形状・成型物の材質・多量生産性・経済性にそれぞれ一長一短があるものである。

【0013】

また、消去可能な中子を埋め込んで成形体を製作後、中子を有機溶剤や水に溶解せしめて中空部位を作り出す製作方法もある。

【0014】

ここで中空樹脂模型をロストワックス精密鑄造用樹脂模型に適應し精密鑄造を行った従来技術を挙げると次の通りである。光硬化性樹脂を光造形で中空樹脂模型とし、ロストワックス精密鑄造に適應した例としては、特開平9-52145、特開平7-47443、特開2001-18033、特開2000-5843、特開平11-57943等数多くが開示されている。また、一種の中空体と見なし得る発泡ウレタン樹脂模型をロストワックス精密鑄造に適應した例としては、特開2000-210755が開示されている。これは反応射出成形熱硬化性ポリウレタンフォーム模型を製作し、該模型の周りにシェルモールドを形成し、加熱工程にて模型を焼結除去し、シェルモールドを硬化せしめ、溶融金属又は溶融合金を鑄造するものである。

【0015】

本発明は、可塑剤や口ウ成分を必須成分とする特殊ウレタン樹脂液を、回転成形し、中空の発泡・無発泡ウレタン樹脂模型を口ウ模型代替えとして用い、ロストワックス法を利用した精密鑄造法を提唱するものであり、上記従来技術例とは基本的に相違するものである

## 【0016】

## 【発明が解決しようとする課題】

ロストワックス法において精密鑄造品を製作する場合、模型はロウ成分からなるロウ模型が一般的である。これはロウ成分が高温時溶融流失しやすく、鑄型高温焼成工程において燃焼する性能に優れていると言った特徴を生かしたものである。しかしながら、近年精密鑄造物は複雑構造を呈するようになり、また厳しい寸法精度を要求される様になって来た。それに伴い色々な課題が発生しており、ロウ模型では対応出来ない状況も多々発生しているのが現状である。

## 【0017】

すなわち、これらロウ模型に関する課題は、エッジが出にくい、細いリブが立ちにくい、細いリブは折れやすいという点にあり、また肉薄部位は脱型時細心の注意を持って脱型せねばならないし、1mm以下とあまりにも薄い部位を持つロウ模型は製作上技術的限界が存在するという点にある。さらに、製作したロウ模型は、表面硬度が低いいため傷つきやすい、寸法精度が甘い、持ち運び時落下衝撃にて損傷するという問題点があり、さらにまた、作成したロウ模型は夏場条件で形状変化を起こしやすいため、恒温室で保存せねばならないという問題点があった。特に、夏場、ロウ模型を移動する時は、細心の注意が必要である。ロウ成分は比較的低分子の有機物であり、80℃程度で軟化する。この様にロウ模型の課題は、ロウ成分に起因する課題に集中するものである。このようなロウ成分に起因する課題を改善するために、ロウ成分の組成変更による改善研究がなされているが、ロウ成分が常温よりやや高い温度での低融点有機物であり、常温で結晶化・固体化しているものであるがために、根本的な課題の解決には至っていない。

## 【0018】

また、ロストワックス精密鑄造法に用いられるロウ模型のロウ成分はパラフィン、ロジン、カルナバワックス、テレフタル酸の配合物が一般的である。ロウ成分については鑄造便覧（日本鑄物協会編集）に詳細が記載されている。このロウ成分を改善するためには、ロウ成分にメラミン粉体を配合することにより有効性が高くなることが特開平5-38549で開示されている。しかしながら、ロウ成分が高温溶融し且つ脱ロウし易い特性を保持する限り、有機高分子のメラミン粉体を添加したとしても、ロウ模型の機械的強度物性を向上させるには限界がある。肉厚1mm以下の複雑形状模型になると、やはりロウ模型脱型時、模型が折れる・割れる・歪むと言ったロウの基本的性質に起因する問題点を回避することが出来ないと言った課題が残留している。

## 【0019】

よって、本願発明の課題は、ロウ模型に起因する上記記載の各種課題を解決するためのロストワックス精密鑄造用樹脂模型の製造方法及びロストワックス精密鑄造法を提供することにある。

## 【0020】

## 【課題を解決するための手段】

したがって、この発明は、ロストワックス法による精密鑄造に用いられる樹脂模型の製造方法及びロストワックス精密鑄造への適応であって：可使時間1分～3分の2液反応硬化型ウレタン樹脂液（A）を、製造品と同一の形状を有する内部空間を画成する樹脂模型形成用モールドの注型口を介して、前記内部空間へ該内部空間体積の5%～20%に相当する体積量を注入し、注型口を封じて前記樹脂模型形成用モールドを回転させて、前記樹脂模型形成用モールドの内壁に2液反応硬化型ウレタン樹脂の硬化物層を形成する硬化物層形成工程：及び前記硬化物層形成工程を3分～5分毎に3回～6回繰り返すことによって前記硬化物層を積層させ、中心部位に空間を有する樹脂模型を形成する樹脂模型形成工程：前記樹脂模型形成用モールドから前記樹脂模型を脱型する脱型工程を少なくとも有する。

## 【0021】

また、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液（A）は、多官能ポリオール成分（a）と多官能ポリイソシアネート成分（b）と可塑剤成分（c）から成り、多官能ポリオール成分（

α) の平均官能基数が 2.8 以上、多官能ポリイソシアネート成分 (b) の平均官能基数が 2.0 以上、NCO/OH が 0.7 ~ 1.0 であり、反応硬化時可塑剤成分 (c) が相分離ミクロ分散することが望ましい。

【0022】

さらに、前記 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 (A) が下記する化学式で示されるポリエーテル鎖を 2 ~ 25 重量%含有することが望ましい。

【0023】

【化 2】



10



R

【0024】

さらにまた、前記 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 (A) に微細なロウ・ワックス成分 (d) を 5 ~ 40 重量%配合することが望ましい。

【0025】

また、前記 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 (A) に微量水分 (e) を添加し水発泡ウレタンとすることが望ましい。

20

【0026】

さらにまた、前記樹脂模型は、その体積の 20 ~ 70 % の範囲内の内部中空空間を有することが望ましい。また、前記内部中空空間は、ロウ・ワックス成分 (d) で充填されてもよく、発泡ウレタンで充填されても良いものである。

【0027】

また、ロストワックス法による精密鋳造法は、上述した樹脂模型を用いることが望ましく、また精密鋳造品は、この精密鋳造法で製造されることが望ましい。

【0028】

【発明の実施の形態】

図 1 は本発明の実施の形態に係る樹脂模型 1 の一例を示した斜視図である。以下、この樹脂模型 1 を製造する方法について図面により説明する。

30

【0029】

第 1 の実施の形態において、図 2 に示すように、樹脂模型形成用モールド 2 (以下、モールド 2) は、シリコンゴムによって形成されたシリコンゴム型であり、樹脂模型 1 と同一形状の内部空間 3 を有し、またこの内部空間 3 と外部に開口する注型口 4 及びエア抜き口 5 とを有すると共に、注型口 4 及び内部空間 3 を連通する注型口通路 4 1、エア抜き口 5 と内部空間 3 を連通する空気抜き通路 5 1 とを有する。

【0030】

前記内部空間 3 に注入される下記する 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 (A) は、混合容器 6 において混合され、第 1 回目として、前記内部空間 3 の容積の 5 ~ 20 % 量が注入される。そして、図 3 で示すように、前記注型口 4 及び前記エア抜き口 5 をシールテープ等のシール部材 7、8 によって閉鎖する。そして、前記モールド 2 を、図示しない回転成型機に設置して、1 ~ 3 分間多方向に回転させ、2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 (A) をモールド 2 の内壁に付着固化させ、ウレタン樹脂層 1 1 を形成させる (硬化物層形成工程)。そして、上述した操作を複数回繰り返してウレタン樹脂層 1 1 を積層し (積層工程)、図 4 で示すように、所定の厚さの樹脂模型 1 2 が得られるものである (樹脂模型形成工程)。この樹脂模型 1 2 は、仕上がり樹脂模型 1 となる部分と、注型口通路 4 1 の周囲に形成された注型口通路部分 1 3 と、エア抜き通路 5 1 の周囲に形成されたエア抜き通路部分 1 4 とによって構成され、モールド 2 から脱型される (脱型工程)。

40

そして、前記樹脂模型 1 2 から前記注型口通路積層体部分 1 3 とエア抜き通路積層体部分

50



14とを切除し、完成品としての樹脂模型1が得られるものである（仕上げ工程）。

【0031】

この実施の形態では、上述した操作は、3回行った。これは、積層工程が1回とか2回の場合には、モールド内壁全面を完全に覆い尽くすことが出来ず、結果的に欠損部を包含した模型となるため不都合を生じたからであり、積層工程が7回以上になると、作業回数・作業工程時間がかさみ、迅速な模型製作が損なわれることになるからである。実験により、通常積層工程は3回～6回にてモールド内壁全面を完全に樹脂で覆い尽くすことが出来ることが明らかとなった。好ましい積層工程は3回～4回である。

【0032】

モールド2内へ注入する2液反応硬化型ウレタン樹脂液（A）の量は、樹脂模型1の全体積の何%量とするかで設定することが望ましい。通常1回の注入に使用される2液反応硬化型ウレタン樹脂液（A）の量は、樹脂模型全体積の5～20%量が望ましいことが実験により明らかとなった。具体的には、1回の注入に使用される2液反応硬化型ウレタン樹脂液（A）の量が樹脂模型全体積の5%量未満の場合、3～6回の積層工程でモールド内壁を完全に覆い尽くすことが難しくなるため、7回以上の積層工程が必要となり、迅速な樹脂模型製作を損なうことになる。一方、1回の注入に使用される2液反応硬化型ウレタン樹脂液（A）の量が樹脂模型全体積の20%量以上の場合、3～4回の積層工程でモールド2の内壁を完全に覆い尽くすことが出来るが、樹脂模型1の中空は少なくなり40%以上の内部中空模型を製作することが出来ず、後の脱口ウ・焼成工程に負荷がかかり、鑄型が割れ易くなるといった結果を生じた。

【0033】

こうして作成された樹脂模型1は、模型体積中20～60%が内部中空となる。これは、後の脱口ウ・焼成工程にかかる負荷を大幅に低減するものであり、鑄型が割れることに対し、大きな有効性を発揮するものである。

【0034】

脱口ウ・焼成工程にかかる負荷を最大限に低減するには、樹脂模型1の膜厚を極力低減すべきである。それには、本発明にて限定する範囲以上に1回の積層膜厚を薄くし、積層回数を多くすることである。これは前述した通り、樹脂模型製作工程が増加し結果的に製作時間が増大し、短納期・安価製作に合致しない。そこで、第2の実施の形態として、図5で示すように、積層回数を2回程度にしてモールド2の内壁に樹脂層を不完全ながら形成させた後、樹脂模型12を脱型しない状態で、注型口4より樹脂模型1の中空部位30に溶融口ウ成分15を注入し、常温で冷却後、脱型する方法が有効である。つまり、前記中空部位30に充填された口ウ成分15は、鑄型製作までの各工程で、樹脂模型1を補強し、模型としての強度を保持せしめるための有効手段となるものである。

【0035】

同様に、第3の実施の形態では、脱口ウ・焼成工程にかかる負荷を最大限に低減するために、積層回数2回程度にしてモールド2の内壁に樹脂層を不完全ながら形成させた後、樹脂模型12を脱型しない状態で、注型口4より模型中空部位30に発泡ウレタン樹脂液16を注入し、模型中空部位30を発泡ウレタン樹脂で充填させ、脱型する方法も有効である。つまり、模型中空部位30に充填された発泡ウレタン樹脂は、鑄型製作までの各工程で、樹脂模型1を補強し、模型としての強度を保持せしめるための有効手段となるものである。

【0036】

尚、上述した第2及び第3の実施の形態を示す図5及び図6において、同一の個所並びに同様の効果を奏する個所には同一の符号を付してその説明を省略する。

【0037】

次に、本発明に使用される2液反応硬化型ウレタン樹脂液（A）の成分配合構成について説明する。

【0038】

2液反応硬化型ウレタン樹脂液（A）の骨格は多官能ポリオール成分（a）と多官能ポリ

イソシアネート成分 (b) の 2 液から構成されるものであり、2 液混合により常温で化学反応が開始され、発熱硬化するものである。2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 (A) に含有される可塑剤 (c)、ロウ・ワックス成分 (d) は、多官能ポリオール成分 (a) または多官能ポリイソシアネート成分 (b) とどちらかに配合されても良いし、両方に配合されてもよい。また、水分 (e) は、多官能イソシアネート成分 (b) と化学反応を起こすものであるがため多官能ポリオール成分 (a) に前もって配合されるものである。

【0039】

次いで各成分について説明する。多官能ポリオール成分 (a) としては、低分子ポリオール、ポリエーテルポリオール、アミンポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール等 特殊なものとしてはヒマシ油及びその誘導体が 10 使用される。

【0040】

低分子ポリオールとしては、エチレングリコール・プロピレングリコール・1-4ブタンジオール・グリセリン・トリメチロールプロパン・ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

【0041】

ポリエーテルポリオールとしては、上記低分子ポリオールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加した各種分子量のポリエーテルポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールは、エチレンオキサイド単独付加、プロピレンオキサイド単独付加、混合付加、順次付加など色々な付加方式によって、末端水酸基は 1 級・2 級となる。これによって末端水酸基の反応性が異なり、付加鎖がエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドによって親水性・疎水性が異なる各種各様なポリエーテルポリオールとなる。また、THF のカチオン重合により得られるポリテトラメチレンエーテルグリコールもあり、通常 PTMG と言われている。 20

【0042】

アミンポリオールとは、アンモニア・エチレンジアミン、ポリエチレンポリアミン等の低分子アミンに、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加せしめたものである。よって、分子内に 3 級窒素を含有することになり、イソシアネートの反応性を促進させる効果を保有したポリオールである。アンモニアをスターターとしたアミンポリオールは 3 官能であり、エチレンジアミンをスターターとしたアミンポリオールは 4 官能であり、ポリエチレンポリアミンをスターターとすれば、4 官能以上の多官能となる。これらは急速硬化を行う本発明には欠かせない成分である。 30

【0043】

ポリエステルポリオールとしては、二塩基酸と低分子ポリオールをエステル化にて分子末端を水酸基とした縮合型ポリエステルポリオールがある。二塩基酸と低分子ジオール・トリオールの種類を選択調整、分子量の調整、多官能低分子ポリオールの少量使用などによって多種多様なポリエステルポリオールとなる。縮合型ポリエステルポリオールに使用される二塩基酸としては、アジピン酸が多用されている。低分子ジオールとしては、エチレングリコール・プロピレングリコール、1, 4ブタンジオール等。トリオールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、それらのアルキレンオキサイド低付加物等である。また、ε-カプロラクタムの開環重合型ポリエステルポリオールは、開環重合開始剤の種類・使用量を調整することによって官能基数、分子量が調整されるものである。これらにアルキレンオキサイドを付加することによって、ポリエステル鎖とポリエーテル鎖を持ったものもあり、非常に多様性があるものもある。また、エチレンカーボネートの開環によって得られるカーボネートジオールなるものもある。 40

【0044】

アクリルポリオールとしては、メチルアクリレートやメチルメタアクリレートに末端水酸基を含有するアクリルモノマーを重合させたものであり、アクリル鎖の中に複数の水酸基を持ったアクリルオリゴマーである。アクリルモノマーの種類を選択し分子量を調整することによって得られる各種のアクリルポリオールが市販されている。造膜するレベルまで 50

重合度を上げ高分子化し有機溶剤に溶解せしめた樹脂液は、脂肪族ポリイソシアネートによってわずかな架橋を行い耐候性に優れた塗料となる。

【0045】

ポリアタジエンポリオールとしては、末端に水酸基を含有するアタジエンと二重結合を有する化合物との共重合物である。比較的疎水性の強いポリオールである。

【0046】

これらの多官能ポリオールをポリイソシアネートにてジョイントし、末端水酸基としたウレタン化変性ポリオールとしてもよい。ウレタン化変性によりオリゴマー化され、分子量がやや大きくなるので、粘度が増加する傾向が強い。

【0047】

これらの多官能ポリオールは単独使用されても良いし、2種以上を混合使用してもよい。一般的には、目的に対して数多い要求項目を満たすために各種の多官能ポリオール成分を必要量混合使用にて分子構造設計が成されるものである。これらの多官能ポリオール成分(a)は分子末端に活性な水酸基を持つものであり、分子末端の水酸基の種類によってイソシアネートとの反応性が異なるものである。

【0048】

特にポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールは水分との親和性が強く、微量の水分を含有するものである。この微量水分は水発泡ウレタンにて使用する場合は何ら不都合はない。しかし、無発泡ウレタンとする場合には微量水分量をしっかりと低減コントロールすることが必要である。そのために多官能ポリオール成分(a)は、加熱混合脱水工程を経て生産されるものである。

【0049】

多官能ポリイソシアネート成分(b)とは、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物であり、ポリオール成分とは1分子中に2個以上の水酸基を含有するものである。イソシアネート基は非常に反応性に富んだ官能基であり、活性水素を持つ水酸基とか、アミノ基とかチオール基と反応する。アミノ基とかチオール基とは瞬間的に反応するために反応性に乏しいイソシアネート成分と反応性に乏しい芳香族アミンなどに限定適應されるが、それでもあまりにも早く反応するためにその組み合わせは多用されていない。

【0050】

ポリイソシアネート成分としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートがある。芳香族ポリイソシアネートとしてはトリレンジイソシアネートとジフェニルメタンジイソシアネートが代表的である。トリレンジイソシアネートは、製造時の化学反応上、各種異性体の混合物として得られ、工業的には2,4-体と2,6-体の混合比によりTDI-100(2,4-TDI 100%)、TDI-80(2,4-TDI 80% 2,6-TDI 20%)、TDI-65(2,4-TDI 65% 2,6-TDI 35%)が市販されている。ジフェニルメタンジイソシアネートとしては、これも製造時の化学反応上、各種異性体の混合物として得られ、工業的には純MDIとポリメリックMDIがある。純MDIとは2核体であり、ポリメリックMDIとは多核体であり、純MDIは蒸留にて単離され、釜残としてポリメリックMDIが残る。ポリメリックMDIは製造条件にて多核体数が異なるために、各種のポリメリックMDIが各メーカーより市販されている。また、ナフタリン核にイソシアネート基を持たせたナフタレンジイソシアネートやトリジンジイソシアネート、が挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートが挙げられる。脂環族ポリイソシアネートとしては、キシリレンジイソシアネートを水添した水添キシリレンジイソシアネートやMDIを水添した水添MDIが挙げられる。

【0051】

ポリイソシアネートは、一般的に反応性に富むため、特に揮発性のあるポリイソシアネートは毒性が強いため、色々な変成を施して使用されている。ウレタン変性、二量化、三量化、ポリカルビジイミド化、ウレア変性、フレポリマー化、ブロック化などがある。これ

10

20

30

40

50

らはイソシアネート基の高反応性を利用して自己縮合させたり、活性成分を介してジョイントせしめ、末端にイソシアネート基を残したものである。

【0052】

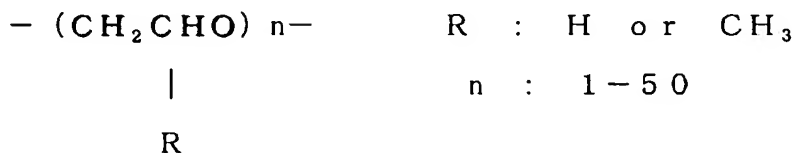
多官能ポリオール成分 (a) と多官能ポリイソシアネート成分 (b) を樹脂成分とする2液反応硬化型ウレタン樹脂液 (A) に関する本発明上の特定範囲について説明する。

【0053】

多官能ポリオール成分 (a) と多官能ポリイソシアネート成分 (b) を樹脂成分とする急速硬化2液反応硬化型ウレタン樹脂液 (A) は下記化学構造式によって示されるポリエーテル鎖を2-20重量%含有するものである。

【0054】

【化3】



【0055】

多官能ポリオール成分 (a) にポリエーテルを使用するとポリエーテル鎖が導入されたことになる。ポリエステルポリオールを使用する時、ポリエーテルのエステルならばポリエーテル鎖が導入されたことになる。多官能ポリイソシアネート成分 (b) がポリエーテルによってジョイントされた末端イソシアネート、いわゆる  $\text{quasi}$  のプレポリマーならばポリエーテル鎖を導入されたことになる。このポリエーテル鎖はウレタン樹脂のソフト成分であり、特にフロビレンオキサイドから誘導されたポリエーテル鎖は非常にソフトである。非常にソフトであると言うことは、脱口ウ・焼成工程にて高温に加熱された時、熱分解を起こし、熱分解にて液化流出燃焼し易い性質を持っている。本発明では、ポリエーテル鎖を2-25重量%含有せしめる事によって、この特性を巧みに発揮させるものである。ポリエーテル鎖の含有が2重量%を下るとこの効果は減衰消滅する。ポリエーテル鎖の含有が20重量%以上になるとソフト成分があまりにも多くなり硬化物が柔らかくなって、模型に要求される硬度をキープすることが出来なくなる。より好ましいポリエーテル鎖の含有量は5-20重量%である。

【0056】

多官能ポリオール成分 (a) と多官能ポリイソシアネート成分 (b) との配合量は  $\text{NCO}$  基数と  $\text{OH}$  基数を計算し、通常、無発泡ウレタンの場合は  $\text{NCO}$  基数と  $\text{OH}$  基数の比率  $\text{NCO/OH}$  が1.0近辺に成るように設計される。発泡ウレタンの場合  $\text{NCO/OH}$  は、1.0~1.1程度のイソシアネート過剰領域において設計される。 $\text{NCO/OH}=1.0$  とはイソシアネート基と水酸基の数が同数であり、きちっと反応が終了する設計である。つまり最高の強度を発現する領域である。本発明では、 $\text{NCO/OH}=0.7\sim1.0$  と  $\text{NCO}$  不足領域において設定されているものである。通常、このような  $\text{NCO}$  不足領域でウレタンの分子設計は行われない。本発明でこのような異常と言える  $\text{NCO/OH}$  領域で分子設計を行える理由は、ポリイソシアネート成分の平均官能基数を2.1以上ポリオール成分の平均官能基数を3.0以上と多官能とすること、 $\text{NCO/OH}$  は1.0以下の領域にて3次元網目構造が取れるからである。 $\text{NCO}$  基不足、 $\text{OH}$  基過剰であるが、使用モノマーが多官能なるため官能基の完全反応なくとも、モノマーの連結が完成し、主鎖を構成出来る。過剰の反応相手のない  $\text{OH}$  基は、主鎖に  $\text{OH}$  基を保有した状態にて反応を終結する。これにて、親水性のキープが高まり疎水性の強い可塑剤を相分離ミクロ分散させるに有効打となっているものと考えられる。

【0057】

$\text{NCO/OH}=0.7\sim1.0$ 、好ましいは0.8~0.9である。 $\text{NCO/OH}$  が0.7以下になるとイソシアネート基の大幅不足状態となり、反応硬化後3次元網目構造を

10

20

30

40

50

取れにくくなり、極端に硬度低下を引き起こし、ついには形状保持が難しくなるほど柔らかくなる。一方、 $\text{NCO/OH}$ が1.0以上になるとイソシアネート基が過剰となり、脱型時間が来ても未反応イソシアネート基が残留し、所定硬度が出ないとか、硬化物表面に色むらが発生するとか、という現象が発生し好ましくない。

#### 【0058】

多官能ポリオール成分(a)と多官能ポリイソシアネート成分(b)の化学反応を促進する触媒としては、金属触媒及びアミン触媒がある。金属触媒としては、オクチル酸亜鉛・オクチル酸鉛やジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、等が挙げられる。アミン触媒としてはトリエチレンジアミン、NN-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、等が挙げられる。これらの触媒は通常ポリオール成分中に添加される。通常1~1000PPmが多官能ポリオール成分(a)に添加され、可使時間が調整される。本発明にては使用可能時間つまり、可使時間が5分以内となるように多官能ポリオール成分(a)に触媒が添加使用されるものである。可使時間が5分以上になると、硬化脱型時間が2時間以上となり、樹脂模型製作上支障を来すことになる。可使時間が1分以下の場合には反応粘度アップが早く、2液混合・注型作業時間が取りづらくなる。よって、可使時間は1~2分が好ましい。

#### 【0059】

次いで、本発明に使用される可塑剤(c)について説明する。本発明に使用する可塑剤(c)とは、化学反応を起こす官能基を持たない不活性な揮発性が無視出来る化合物で、室温において液状である。可塑剤(c)としては、エステル系可塑剤、エーテル系可塑剤、エステル・エーテル系可塑剤が挙げられる。具体的に、エステル系可塑剤としては、ジオクチルアジベート(DOA)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)が代表的である。その他、酢酸ベンジル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸イソベンチル、エチレングリコール安息香酸ジエステル、ポリエチレングリコール安息香酸ジエステル、フロビレングリコール安息香酸ジエステル、ポリフロビレングリコール安息香酸ジエステル、エチレングリコールジオリエート、ポリエチレングリコールジオリエート、フロビレングリコールジオリエート、ポリフロビレングリコールジオリエート等が挙げられる。エーテル系可塑剤としては、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。エーテルエステル系としては、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等が挙げられる。

#### 【0060】

可塑剤(c)の使用量は、2液反応硬化型ウレタン樹脂液(A)に対して2~20重量%である。可塑剤(c)の使用量が20重量%以上に高含有させると可塑剤(c)が樹脂模型の表面へブリードし、ベタツキ・タックが発生する。可塑剤(c)の使用量が2重量%以下になると、脱口ウ・焼成工程で樹脂熱分解溶融流失燃焼時、流出しにくくなる。何故ならば可塑剤(c)は室温で液体であり高温では流出しやすい低粘度となるからである。こう言った効果を強く発揮させるためには可塑剤(c)は出来るだけ高含有させたいものである。通常、樹脂成分の中に可塑剤が多く含まれると硬化物表面へ可塑剤がブリードし、表面にタック、やベタツキを発生する。そこで、出来るだけ可塑剤(c)を高含有させるために鋭意検討を行った結果、可使時間5分以内に急速硬化せしめ、可塑剤(c)が硬化樹脂から相分離し、硬化樹脂の3次元網目構造内にミクロ分散状態にて閉じこめられる状態と成すことが有効である。

## 【0061】

この様な相分離ミクロ分散構造は言葉で表現するならば、蜂の巣状の硬化樹脂の中に幼虫に相当する可塑剤(c)が含まれていると表現出来る。蜂の巣状の硬化樹脂は強度物性に優れた構造であり、可塑剤(c)を蜂の巣内にて大切に保存し、外部へ放出しない立体構造である。よって、可塑剤(c)は比較的高含有となっても硬化物表面ににじみ出し、タック発生を引き起こすことはない。相分離ミクロ分散構造を取らない時は、可塑剤は硬化樹脂中に溶解することになり、飽和状態以上になると可塑剤は硬化物表面ににじみ出し、タックが出、にじみ出しが多いとベタツキが発生し易くなる。このような相分離ミクロ分散構造は電子顕微鏡によって確認されている。相分離ミクロ分散構造を助成するには可使時間5分以内で急速硬化せしめることが必要である。好ましくは3分以内である。可使時間が5分以上になると、相分離ミクロ分散が完結しにくくなり、また模型製作時脱型に1日以上必要となり模型製作上迅速性が失われる。

10

## 【0062】

可塑剤(c)は、2液反応硬化型ウレタン樹脂液(A)として存在する時点では、可塑剤(c)は均一溶解状態が必要であり、反応硬化する段階で硬化樹脂から相分離ミクロ分散が助成され、反応硬化完結時点ではミクロ分散した可塑剤を包含し表面へのブリードを妨げるものである。こう言った微妙なバランスの上に組成が構成されるものである。つまり、可塑剤(c)と反応硬化性樹脂の親水性・疎水性のバランスをうまく調整された領域に設計されるものである。親水性セグメントとしては、アルキレンオキサイド鎖が有効であり、疎水性セグメントとしては炭化水素鎖が有効である。これらの親水性セグメント・疎水性セグメントは、使用する原料モノマーの選択にて決定される。これらの親水性と疎水性のバランスはある程度 離ませた設計が必要である。急速硬化2液反応硬化型ウレタン樹脂液(A)にエチレンオキサイド鎖を多用すると親水性が強くなるし、フロビレンオキサイド鎖にするとエチレンオキサイド鎖よりは親水性が弱まる。エチレンオキサイド鎖やフロビレンオキサイド鎖を少なくすると疎水性が強い急速硬化2液反応硬化型ウレタン樹脂液(A)となり、親水性と疎水性を有する範囲内で調整することが出来る。また、可塑剤(c)の種類と使用量を調整することにより、可塑剤(c)自身の親水性と疎水性をある範囲内で調整することが出来る。例えば末端をアルキルエーテルとする場合、メチルエーテル・エチルエーテル・ブチルエーテル・フェニルエーテルと変化するに従って疎水性が大きくなる。

20

30

このように、可塑剤(c)の化学構造と使用量、急速硬化2液反応硬化性ウレタン樹脂液(A)の化学構造と使用量を変えて相分離ミクロ分散する領域範囲を設定するものである。この様な手段にて、可塑剤(c)を比較的に疎水性強く、樹脂成分を比較的に親水性強く設定してやると、相分離ミクロ分散がうまく成立する。

## 【0063】

次いで、本発明に使用されるロウ・ワックス成分(d)について説明する。ロウ・ワックス成分(d)とは、化学反応を起こす官能基を持たない不活性な揮発性が無視出来る化合物であり、室温にて結晶性のある固体である。ロウ・ワックス成分(d)としては天然に存在する天然ロウ及び合成によって得られる合成ワックスがある。天然ロウとしては、我々の身近に存在するものはロウソクである。天然ロウ成分の化学組成は高級脂肪酸と高級アルコールから成るエステルであり、ロウエステルと言われている。高級脂肪酸・高級アルコールの炭素数は16以上が主体である。エステル化合物であるから多少酸価が残存する、つまり遊離脂肪酸が残存する。また天然には数多くの飽和・不飽和高級脂肪酸が存在するので、ロウによっては高級不飽和脂肪酸やヒドロキシ酸も含有することになる。これらロウはパラフィンに近い化学構造であり、常温で結晶化又は非結晶化した固体でありその融点は一般的に80℃程度の近辺にある。代表的なロウを挙げると、キャンデリラロウ、カルナバロウ、ライスワックス、密ロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ラノリンロウオーリキュリワックス、アルファワックス、コルク繊維ワックス、サトウキビワックス、木ロウ、スーマックロウ、マイクロロリスタリンワックス、地蠟、等が挙げられる。合成ワックスとしてはポリエチレンワックス、F i s h e r - T e o P S c h 合成により得られる

40

50

ワックス、ロウ質共重合体及びそれらのエステル、C8-C32で直鎖状又は分枝状の脂肪鎖を持つ動植物又は食物性油の触媒水素添加によって得られるワックスや、シリコンワックス、フッ素含有ワックス等が挙げられる。これらのロウ・ワックス成分は単独または混合され、また第3成分が添加されたロウ成分、ワックス成分でも良い。このロウ・ワックス成分(d)はパラフィン又はオレフィンとしての性質が強く、非常に疎水性が強く常温で固体である。よって、多官能ポリオール成分(a)や多官能ポリイソシアネート成分(b)また可塑剤(c)に溶解しにくい性質を持っている。よって、2液反応硬化性型ウレタン樹脂液(A)に配合されても溶解され難く、液中系内に浮遊している状態にある。しかる状態にて急速硬化2液反応硬化型ウレタン樹脂液(A)が急速硬化し、結果的に3次元網目構造の樹脂中に固体として包含されることになる。よって、本発明の樹脂模型はその表面にロウ・ワックス成分が露出するものではないがやえに、ロウ模型の欠点はごとごとく回避されると言った特異性を持っている。このロウ・ワックス成分(d)は加熱による脱ロウ・焼成工程にて「軟化・熱分解・溶融した樹脂分解物」を流出加速する効果が大きいものである。

10

## 【0064】

このロウ・ワックス成分(d)は、2液反応硬化型ウレタン樹脂液(A)に対して1~20重量%使用されるものである。使用量が1重量%以下だとロウ・ワックス成分(d)を使用する脱ロウ効果が消滅する。20重量%以上に成ると、急速硬化2液反応硬化型ウレタン樹脂液(A)の流動性が悪くなり、樹脂模型製作時の作業性が損なわれる。また、樹脂模型自身の強度が低下し、脱型時割れたり折れたりする可能性が高くなる。よって、好ましくは5~20重量%である。

20

より好ましくは10~15重量%である。

## 【0065】

このロウ・ワックス成分(d)は1cm<sup>3</sup>におさまる粒子状、鱗片状、塊状である。粒子状・塊状とは、玉状・または角砂糖状・多少変形した形状であっても良い。つまり、真玉とか直角柱などと制限するものではない。大ききも1cm<sup>3</sup>に収まる大ききである。好ましくは、直径1mm以下である。1模型の1mm以下の肉薄部分には、当然このロウ成分は流れ込みにくくなる。よって、模型中のロウ・ワックス成分(d)の均一分布が損なわれることになるが、模型としての形状保持性、寸法精度、加温時の分解溶融流出性、高温時の燃焼分解残留灰分が少なく、鋳型製作・精密鋳造が実施できれば良い。模型の1mm以上の肉厚部分には、当然このロウ・ワックス成分(d)は流れ込みやすい。未硬化樹脂液も流れ込みやすいということになり、結果的に模型が型より脱型出来、模型全体に樹脂成分が行き渡っておれば良い。模型の肉厚部分にロウ・ワックス成分(d)が多く流れ込むのは、ある意味では好都合である。つまり、肉厚部分は脱ロウ・焼成工程にて溶融流出分解燃焼が遅れがちになる。この部位にロウ・ワックス成分(d)が比較的多く流れ込み、硬化樹脂にて固定化されていると脱ロウ・焼成工程において、溶融・流出・分解・燃焼をうまく助成してくれる効果が大きく発現されることになる。

30

## 【0066】

次いで、本発明に使用される水分(e)について説明する。水分(e)とはH<sub>2</sub>Oである。水分(e)は▲1▼意図的に配合された水分と▲2▼通常化学品原料に製造工程上混入する微量水分と▲3▼原料自体が空気中から吸収する水分があると判断されます。本発明の請求項目で言及する水分(e)は、これらを合計したものである。水分(e)を使用する理由は、多官能ポリイソシアネートとの化学反応によって発生する炭酸ガスを発泡剤とするものであり、つまり、ウレタンの水発泡技術を導入するものである。その結果、樹脂模型1は、可塑剤(c)とロウ・ワックス成分(d)と気泡を包含した発泡体と成しても良い。発泡を調整した限定範囲内において、発泡体である樹脂模型自身がしっかりとした形状保持性をキープし、脱ロウ・焼成工程において熱溶融・分解・流出・燃焼に大きな有効性を発現するものである。

40

## 【0067】

発泡倍率を決定する主因子は水分(e)の量であり、副因子は型表面の吸着水・外気の温

50

度・湿度などである。水分(e)の量は急速硬化2液反応硬化型ウレタン樹脂液(A)に対し、0.01~1.0重量%含有せしめるものである。好ましくは、0.03~0.5重量%である。より好ましくは、0.08~0.15重量%である。水分(e)が1.0重量%以上になると、気泡が樹脂表面に多量集中し模型表面のスキン層が薄くなり脱型時スキン層が破壊し、気泡が凹状態にて模型表面に出現することになり、模型表面が不都合となる。つまり、微発泡レベルにコントロールすることが必要である。発泡ウレタンに於いては、気泡の大きさを揃えるために整泡剤が使用される。本発明に於いても当然ながら整泡剤を添加し、気泡の大きさを揃えることが重要である。

#### 【0068】

水分(e)は、通常多官能ポリオール成分(a)に配合されるものである。水を配合して均一混合し、カールフィッシャー法によって微量水分測定を行うことでコントロールされる。多官能ポリオール成分(a)に配合する場合、水だけでもよいし、水を含有する成分で模型製作上異常を来すものでなければ、特に制限はない。例えば、界面活性剤水溶液、水性染料水溶液、水性のり、樹脂水溶液、水ラテックス、水分含有天然高分子等が挙げられる。

#### 【0069】

界面活性剤水溶液とは、液体洗剤水溶液・固体石鹼・粉末石鹼などであり、ビルダーや香料染料を配合してシャンプー・台所洗剤・工業用洗剤・化粧石鹼として広く市場に出回っている。固体石鹼や粉末石鹼は多量の水分は含有していないが、少量・微量の水分を含有している。水性染料水溶液とは、水に溶解された染料溶液である。水のりとは、メチルセルロースの水溶液・ご飯を水に溶いたのりなどであり、広く文具店で販売されている。水ラテックスとは、酢酸ビニルラテックス・EVAなどの合成ゴムラテックスであり木工用ボンドとして塗料店・DIY・日曜雑貨店にて広く販売されている。水分含有天然高分子の微細片とは、紙類・木材類・繊維類の微細片等である。紙類の微細片としては新聞紙・広告紙・事務コピー用紙・包装用紙・段ボール等の微細片が挙げられる。木材類の微細片としては建築用廃木材・土木用廃木材・家具廃材・間伐材・植物の枯れ草、籾殻の微細片等が挙げられる。繊維類としては木綿類・麻類・絹類が挙げられる。

#### 【0070】

天然高分子の微細片は、一般的に親水性があるため大なり小なり湿気を含有している。よって、天然高分子の微細片を多官能ポリオール成分(a)中に混合分散させると、天然高分子の微細片に含有した水分を系内持ち込むことになり、多官能ポリオール成分(a)中の水分量が増加することになる。よって、天然高分子系廃棄物の微細片(H)混合量によって持ち込まれた水分量を加味して、多官能ポリオール成分(a)の水分量をコントロールすることになる。

#### 【0071】

このような水分含有物質添加にて発泡させる場合、気泡の大きさを極力揃えるために整泡剤が使用される。整泡剤とは一種の界面活性剤であり、シリコンにアルキレンオキサイドを付加させたタイプが一般的である。整理泡剤を添加して水発泡せしめることにより、模型の中に比較的均一に同程度の大きさの気泡が点在する発泡体となる。模型の強度は低下するが、脱口ウ工程・焼成工程にて脱口ウ成分・焼成成分が大幅に減少するため、大きな優位性が発現する。模型の強度は厳しいものではなく、模型脱型時スムーズに脱型出来る強度発現が有ればよい。

脱型後の模型は持ち運びに耐えるレベルでよい。常温保管時形状変化が極小さいものなればよい。耐火コーティング時、コーティング作業に耐える強度を保持すればよい。よって、高強度を求めるものではないので、可塑剤や口ウ・ワックス成分を包含した本発明の樹脂模型で十分なのである。

#### 【0072】

また、本発明には有機溶剤が使用されても良い。使用可能な有機溶剤としては、イソシアネートと化学反応をしない不活性な有機溶剤が選択される。不活性な有機溶剤としては芳香族系有機溶剤・エステル系有機溶剤・エーテル系有機溶剤・脂肪族系有機溶剤・塩素系

10

20

30

40

50



有機溶剤などがある。この有機溶剤に要求される性能としては、多官能ポリエーテル (a) や多官能ポリイソシアネート (b) や可塑剤 (c) を溶解し、臭気がマイルドであり、燃焼時有毒ガスを発生しないものであり、経済性が伴わねば成らない。このような要求性能を満たす有機溶剤としては、芳香族系有機溶剤から選定される。好ましいのは、トルエン、キシレンである。

#### 【0073】

2液反応硬化型ウレタン樹脂液 (A) が発熱ゲル化段階において、有機溶剤は気体になりやすく、発泡剂的役割を助成する効果がある。また、硬化脱型後の模型内部には有機溶剤が多少とも閉じ込められた状態にある。またどちらかと言えば、燃焼しにくい肉厚1mm以上の部位には有機溶剤が肉厚部位の内部に残存しており、脱口ウ・焼結工程時燃焼を助成する効果が大きい。また樹脂粘度を低下し、模型製作上の作業性を向上せしめる効果が非常に大きい。

10

#### 【0074】

2液反応硬化ウレタン型樹脂液 (A) には、各成分の調整剤・安定剤・着色剤・可燃性ファイラー・希釈溶剤が添加される。安定剤としては、ヒンダードフェノール系・ヒンダードアミン系酸化防止剤が使用される。着色剤としては有機染料・カーボン粉が有効である。顔料は焼成工程にて灰分として残留するため好ましくない。難燃剤の添加は避けるべきである。可燃性ファイラーとしては、中空パールン又は及び炭素粉を1~10%含有せしめることが有効である。中空樹脂パールンとは、真比重0.15~0.50g/cc 粒子径15~100μmの軽量微分末であり、UCAR Phenolic Microball (ユニオンカーバイド社製) とか、マツモトマイクロスフエアー (松本油脂製薬 (株) 製) にて市販されているものである。こういった中空樹脂パールンを含有せしめることは、樹脂模型に空気を埋め込むことになり、脱口ウ工程・焼成工程にて分解・流出・燃焼を促進し、残留灰分を少なくすると言った効果が発現する。中空樹脂パールンの含有量は樹脂模型に対し0.1~10重量%である。10重量%以上になると、2液反応硬化型ウレタン樹脂液 (A) ががさつき、スムーズな流動性が得られにくくなる。よって好ましくは3~8重量%である。

20

#### 【0075】

一方、硬化した樹脂が非常に硬い場合には、加温加熱時に溶融分解流失燃焼が遅れ、樹脂の膨張にて鋳型が割れて破損を引き起こす。よって、硬化した樹脂模型全体が早く軟化し、樹脂の膨張応力が、湯口や空気抜き口へ応力分散せしめることが必要である。このためには、硬化物である焼失樹脂模型の80℃の硬度がショアーD硬度で20~55が最適であることを見い出した。より好ましくは30~50である。80℃の硬度がショアーD硬度で55以上になると、硬化樹脂の膨張応力緩和が悪く、湯口や空気抜き口へ応力分散が出来ず一方的に膨張し、ついには鋳型をその膨張力で破損せしめることになる。80℃の硬度がショアーD硬度で20以下の場合、夏場温度での樹脂模型硬度がショアーDで40以下となり、樹脂模型製作時の脱型工程で硬度不足を引き起こし、無理な脱型応力にて樹脂模型が変形することがある。

30

#### 【0076】

このように、焼失模型用樹脂組成の設定には、樹脂の量と骨格・硬化の速さ・可塑剤成分や口ウ・ワックス成分の溶融流出燃焼成分・硬化物の硬さ・発泡制御・等が相互に関連するものであり、そのバランスが取れた最適適応範囲を見い出し本発明に到達した。

40

#### 【0077】

こうして設計された2液反応硬化ウレタン樹脂液体 (A) を成形した樹脂模型の形状を最も焼失し易い形態に成形することも重要な要素である。そこで、肉厚部位が中空に成形出来る回転成形を各種検討した結果、模型形状・回転成形条件によっては中空樹脂模型となることを見い出し、ロストワックス精密鋳造に適應させ、脱口ウ・焼成時に鋳型が割れず、精密鋳造品を製作することが出来た。

#### 【0078】

2液反応硬化型ウレタン樹脂液 (A) の実施例は下記の通りである。

50

## 【0079】

3ツ口コルベンにクルードMDI (NCO=82%) 32.0重量部、可塑剤として2-エチルヘキシルアジペートを5.0重量部、キシレンを8.0重量部、を仕込み、均一溶解後、室温にてロウ・ワックス成分を3.0重量部添加し、混合した。NCO=20.5%であった。これを多官能ポリイソシアネート成分▲1▼とした。次いで、4ツ口コルベンにエチレンジアミン・フロビレンオキサイド付加物 (MW=300) 7.0重量部、エチレンジアミン・フロビレンオキサイド付加物 (MW=400) 8.0重量部及びトリメチロールアロパン・フロビレンオキサイド付加物 (MW=400) 16.0重量部、可塑剤として2-エチルヘキシルアジペート5.0重量部を仕込み、キャピラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空にて100℃1時間混合脱水した。カールフィッシャーにて水分を測定したところ水分は0.02%であった。次いで、キシレンを9.0重量部添加混合希釈し、整泡剤を0.01重量部、オクチル酸亜鉛/キシレン溶液 (10%溶液) を微量添加し可使時間を90秒に調整した。更に天然高分子系廃棄物の微細片として新聞紙シュレータカット細片 (約0.5cm×約1cmのサイズ、水分含有量10%調整品) 1.0重量部、整泡剤0.01重量部、ロウ・ワックス成分を5.0重量部添加し、これを多官能ポリオール成分▲1▼とした。

10

## 【0080】

多官能ポリオール成分▲1▼と多官能ポリイソシアネート成分▲1▼の配合比は1:1 (重量) である。計算値は、NCO/OHは0.88、可塑剤含有量は10.0重量%、ポリエーテル鎖含有量は21.0重量%、ロウ・ワックス成分含有量は8.0重量%、多官能ポリオール成分の平均官能基数は3.32、多官能ポリイソシアネート成分の平均官能基数は2.30である。

20

## 【0081】

多官能ポリオール成分▲1▼と多官能ポリイソシアネート成分▲1▼の配合比=1:1 (重量) から成る2液反応硬化型ウレタン樹脂液 (A) の特性値は次の通りである。

## 【0082】

可使時間=90秒、混合粘度=12mPaS、脱型可能時間=20分、硬化物外観は薄黄褐色微発泡であった。

## 【0083】

## 【発明の効果】

近年、精密鑄造部品への精度に対する要求・複雑形状に対する要求レベルが強くなって来た。溶融金属をチタン合金としたチタン合金精密鑄造品は、軽量・高強度・高耐熱・耐腐食性に優れた特性を生かして特殊な産業分野において、急激に需要が増大しており、特に自動車部品・ジェットエンジン部品・原子力関係・熱交換機部品・宇宙開発ロケット部品分野の特殊部品は複雑形状化・高寸法精度化した部品設計が進展しており、従来よりも高度な技術開発が要求されている。

30

## 【0084】

また、高度な部品設計が進展しても、設計に忠実なる精密鑄造品が出来なければ意味がない。複雑形状・高寸法精度を有する精密鑄造技術を高めることが非常に重要なのである。さらに、ロストワックス精密鑄造のキー技術の1つはやはり模型なのである。従来のロウ模型を用いたロストワックス精密鑄造では、これらの高度な要求に応えることが技術的に困難に成って来た。つまり、強度的に脆いロウ成分で複雑・高精度な模型を製作することは、自ずと技術的に限界にあるものである。

40

## 【0085】

したがって、本発明によれば、精密鑄造に用いられる模型を樹脂で成形すると共に、その樹脂模型が中空部分を有することから、精密鑄造用模型における焼失性を向上させることができると共に、回転成形を用いたことから、その中空部分を有する樹脂模型を簡易な方法で形成することができるため、市場で要求される複雑形状・高精度な精密鑄造品が生産出来ることになる。具体的には、肉厚1mm/m以下の薄肉部位・肉厚10mm/m程度の厚肉部位・シャープエッジ部位・これらが3次元曲面で絡み合った複雑な形状を有する精密

50

鑄造品が生産出来ることになる。

【0086】

本発明による技術を実用化することにて、自動車産業・航空機産業・宇宙開発産業の進展に大きく貢献出来るものと確信する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の実施の形態に係る樹脂模型の一例を示した斜視図である。

【図2】本願発明の第1の実施の形態に係る樹脂模型の製造方法において、2液反応硬化型ウレタン樹脂液をモールドに注入する工程の例を示した断面図である。

【図3】本願発明の第1の実施の形態に係る樹脂模型の製造方法において、第1回目の硬化物積層工程を説明するための断面図である。

10

【図4】本願発明の第1の実施の形態に係る樹脂模型の製造方法において、樹脂模型形成工程を説明するための断面図である。

【図5】本願発明の第2の実施の形態に係る樹脂模型の製造方法において、樹脂模型形成工程を説明するための断面図である。

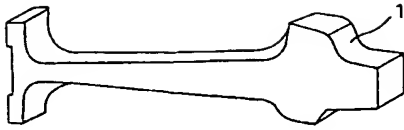
【図6】本願発明の第3の実施の形態に係る樹脂模型の製造方法において、樹脂模型形成工程を説明するための断面図である。

【符号の説明】

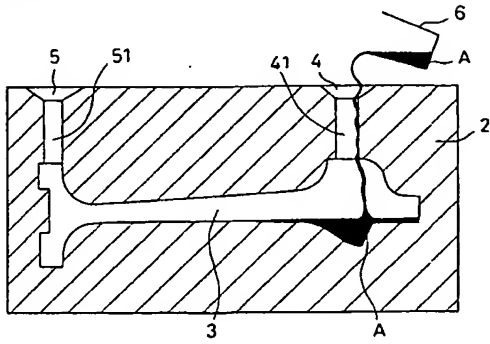
- 1 樹脂模型
- 2 樹脂模型形成用モールド（モールド）
- 3 内部空間
- 4 注型口
- 5 エア抜き口
- 6 混合容器
- 7、8 シール部材
- 12 樹脂模型
- 13 注型口通路積層体
- 14 エア抜き通路積層体
- A 2液反応硬化型ウレタン樹脂液

20

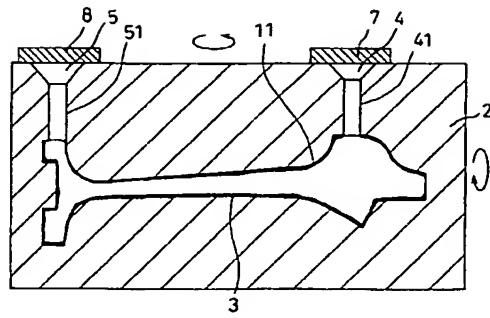
【 図 1 】



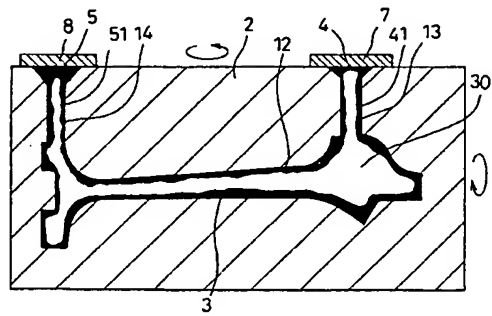
【 ㊦ 2 】



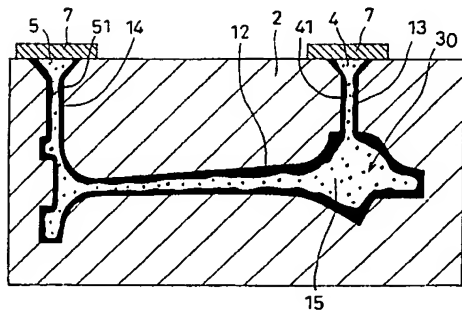
【 例 3 】



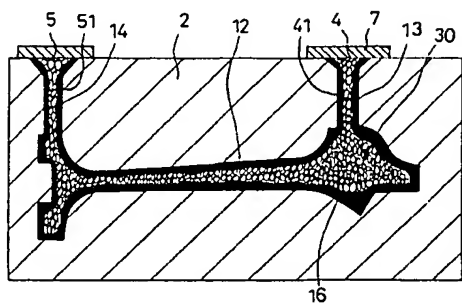
【 图 4 】



【 ㊦ 5 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 18/48	B 2 9 C 39/24	
C 0 8 K 5/00	C 0 8 G 18/48	Σ
C 0 8 L 75/08	C 0 8 K 5/00	
//(C 0 8 L 75/08	C 0 8 L 75/08	
C 0 8 L 91:00 )	C 0 8 L 75/08	
B 2 9 K 75:00	C 0 8 L 91:00	
	B 2 9 K 75:00	

(72)発明者 北 太郎

神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内

Fターム(参考) 4E093 GA03 GA07 GA08 GB10 GC14

4F204 AA42 AA49 AG03 AG20 EA03 EA04 EB01 EB22 EF01 EF27  
EF47 EK03

4J002 AE002 CK041 EH046 EH126 EH146 EH156 FD026 GF00 GT00

4J034 CA04 CB03 CB07 CC03 DA01 DA03 DC50 DF01 DG02 DG03  
DG04 DG23 DP18 DP19 HA01 HA06 HC01 HC12 HC22 JA01  
MA12 MA26 PA03 QA03 QD06 RA19

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**